

54 9,621

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/083484 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 16/27

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003014

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2004 (22.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 12 777.1 21. März 2003 (21.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CEMECON AG [DE/DE]; Adenauerstrasse 20B1,
52146 Würselen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREIDT, Dirk
[DE/DE]; Westpromenade 25, 41812 Erkelenz (DE).

LEMMER, Oliver [DE/DE]; Oppenhofallee 56, 52066
Aachen (DE). FRANK, Martin [DE/DE]; An den Frauen-
brüdern 6, 52064 Aachen (DE).

(74) Anwalt: WENZEL & KALKOFF; Postfach 24 48, 58414
Witten (DE).

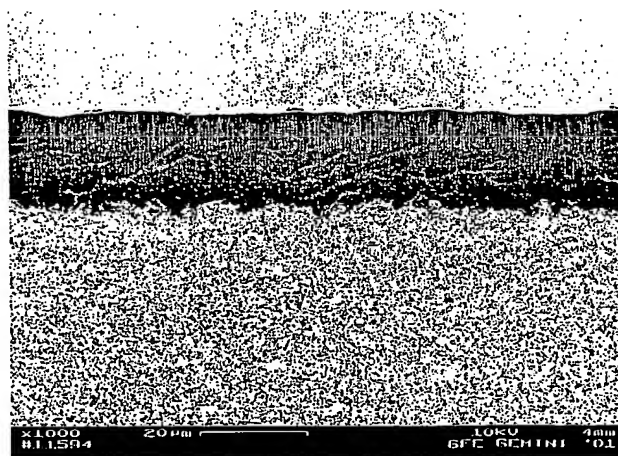
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BODY HAVING A SMOOTH DIAMOND LAYER, DEVICE AND METHOD THEREFOR

(54) Bezeichnung: KÖRPER MIT GLATTER DIAMANTSCHICHT, SOWIE VORRICHTUNG UND VERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for CVD coating and to a coated body. The aim of the invention is to form the structure and surface of the body so that it has improved mechanical properties and to render the method and device simple and economical. To these ends, the invention provides that in the method, during which a layer is deposited onto a substrate in a carbon-containing gas atmosphere, the process parameters are varied over the duration of coating in such a manner that a first operating state and a second operating state are repeatedly switched between over the duration of coating whereby, in the first operating state, a higher carbon-oversaturation of the gas atmosphere occurs in the vicinity of the substrate and, in the second operating state, a lower carbon-oversaturation of the gas atmosphere occurs in the vicinity of the substrate. This enables the production of a body with a substrate and with at least one layer that is deposited onto the surface of this substrate, this layer being comprised of nanocrystalline diamond.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/083484 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur CVD-Beschichtung sowie einen beschichteten Körper. Um die Struktur und Oberfläche des Körpers so auszubilden, dass er verbesserte mechanische Eigenschaften hat, und das Verfahren und die Vorrichtung einfach und kostengünstig auszugestalten wird vorgeschlagen, dass bei dem Verfahren, bei dem auf einem Substrat in einer kohlenstoffhaltigen Gasatmosphäre eine Schicht abgeschieden wird, -die Prozessparameter während der Beschichtungsdauer so variiert werden, dass mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen einem ersten Betriebszustand und einem zweiten Betriebszustand gewechselt wird, - wobei im ersten Betriebszustand eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt, - und im zweiten Betriebszustand eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt. So kann ein Körper hergestellt werden mit einem Substrat, und mindestens einer auf der Oberfläche des Substrats aufgetragenen Schicht, wobei die Schicht aus nanokristallinem Diamant besteht.

Körper mit glatter Diamantschicht, sowie Vorrichtung und Verfahren hierfür

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur CVD-Beschichtung sowie
5 einen beschichteten Körper.

Zur Herstellung hochwertiger Werkzeuge ist es bekannt, Körper aus einem Substratmaterial mit einer Oberflächenbeschichtung zu versehen. Insbesondere sind Hartmetall-
Werkzeuge (bspw. Bohrer oder Fräser) bekannt, bei denen mindestens der Bereich der
10 Schneiden mit einer Diamantschicht beschichtet ist. Zum Aufbringen von Oberflächenbeschichtungen sind CVD-Verfahren und entsprechende Vorrichtungen bekannt.

In der WO 98/35071 der Anmelderin ist ein CVD-Verfahren sowie eine hierbei verwendete
Vorrichtung (CVD-Beschichtungsanlage) beschrieben. In einer Vakuumkammer der
15 Beschichtungsanlage wird ein Hot-Filament CVD-Prozeß durchgeführt, bei dem als Prozeßgas eine Mischung aus H_2 und CH_4 auf Heizfilamente gegeben und dort thermisch zerlegt wird. Bei Substrattemperaturen zwischen $700^\circ C$ und $1000^\circ C$ entsteht auf einem Hartmetall- oder Cermetsubstrat eine Diamantschicht von bspw. $15\mu m$ Dicke.

20 In der WO 00/60137 der Anmelderin ist ebenfalls ein CVD-Verfahren zur Erzeugung von Diamantschichten mittels eines Hot-Filament Prozesses beschrieben. Auf einem Werkzeug sind zwei Schichten aufgebracht, von denen die zweite, äußere Schicht einen höheren Temperatureausdehnungskoeffizienten aufweist. Diese zweite Schicht kann aus nanokristallinem Diamant bestehen. Das angegebene Verfahren zur Erzeugung einer nanokristallinen
25 Diamantschicht hat sich aber als aufwendig erwiesen.

Herkömmliche, polykristalline CVD-Diamantschichten weisen aufgrund ihres Aufbaus eine gewisse Rauheit auf. Da bei den üblichen Substraten die anfänglichen Keime zufällig orientiert sind, die Wachstumsgeschwindigkeit aber von der Ausrichtung der kristallographischen Ebenen der Kristallite abhängt, überwachsen die zur Oberfläche günstig orientierten Kristalle die anderen, so daß die Schichtoberfläche im Laufe der Prozeßdauer von immer weniger Kristalliten gebildet wird. Dies ist in Fig.3 beispielhaft dargestellt. Diese Form des Schichtwachstums ist beschreiben in "Evolutionary selec-

30

tion, a principle governing growth orientation in vapour deposited layers", von A. Drift, in Philips Research Reports 22, 1967, p.267-287. Die hierdurch bedingte Rauheit kann unerwünscht sein, insbesondere für den Einsatz von Diamantbeschichtungen auf Zerspanwerkzeugen, Schneiden und verschleißbeanspruchten Bauteilen. Die Rauheit läßt
5 sich auch durch Verwendung besonders hoher Keimdichten zu Beschichtungsbeginn nicht eliminieren. Denn auch in diesem Fall werden die Schichten mit zunehmender Schichtdicke rauher.

Eine nachträgliche mechanische Glättung der konventionellen mikrokristallinen oder
10 cauliflower Diamantenschichten scheidet wegen ihrer hohen Härte in den meisten Fällen aus. Um dennoch glatte Oberflächen aus CVD-Diamant herzustellen wurden Verfahren zur nachträglichen Glättung mittels thermo-chemischer Verfahren und Laser-Abtrags vorgeschlagen. Diese Verfahren sind jedoch sehr aufwendig. Dies gilt im besonderen, wenn es sich um komplexere Geometrien handelt z.B. bei Schaftfräsern.

15 Entsprechende Verfahren sind bspw. beschrieben in Jin,S.; Graebner,J.E.; Tiefel,T.H.; Kammlott,G.W. "Thinning and patterning of CVD diamond films by diffusional reaction" Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1038-1042 und Bögli, U; Blatter,A.; Pimenov, S.M.; Smolin,A.A.; Konov,V.I. "Smoothing of diamond films with ArF laser"
20 Diamond and Related Materials 1(1992) 782-788.

Es sind ferner Ansätze bekanntgeworden, die eine Oberflächenglättung dadurch erzeugen, dass sie bestimmte Kristallformen (sog. alfa-Parameter) und deren Ausrichtungen zur Substrat (Textur) durch Wahl der Beschichtungsparameter bevorzugen. Entspre-
25 chende Verfahren sind beschrieben in Wild, P.; Koidl, W.; Müller-Sebert, W.; Walcher, H.; Samlenski, R.; Brenn, R.; "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films" Diamond and Related Materials, 2(1993), 158-168. Diese Verfahren weisen aber einige Nachteile auf. So ist die Wahl der Beschichtungsparameter sehr beschränkt. Besonders Temperatur und Anteil an Kohlenstoff in
30 der Gasatmosphäre müssen den Wachstumsbedingungen der gewünschten Kristallform und Textur angepaßt werden. Diese Bedingungen sind jedoch für die Stabilität vieler Substrate ungünstig. Dies gilt besonders für Hartmetalle, die die bevorzugten Substrate für die CVD-Diamantbeschichtung bei Werkzeugen und Bauteilen sind. Bei einigen An-

- 3 -

wendungen bestehen wegen der Kohlenstofflöslichkeit und der Diffusion des Binders nur geringe Prozeßfenster bei Temperatur und Kohlenstoffgehalt der Prozeßatmosphäre. Auch die Schichtdicke ist nicht mehr frei wählbar, da eine gewisse Minstdicke erreicht werden muß, um das Überwachsen der unerwünschten Kristalle zu gewährleisten.

5

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen beschichteten Körper und ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zu dessen Herstellung anzugeben, wobei die Struktur und Oberfläche des Körpers so beschaffen ist, daß er verbesserte mechanische Eigenschaften hat und das Verfahren und die Vorrichtung einfach und kostengünstig sind.

10

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1, einen Körper nach Anspruch 13 und eine Vorrichtung nach Anspruch 19. Abhängige Ansprüche beziehen sich auf bevorzugte Ausführungen der Erfindung.

15

Bezüglich des Verfahrens und der Vorrichtung wird die Aufgabe gelöst, indem die Prozeßparameter während der Beschichtungsdauer variiert werden. Dies geschieht in einer solchen Weise, daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen zwei Betriebszuständen gewechselt wird.

20

In einem ersten Betriebszustand sind die Parameter so gewählt, daß eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt. Hingegen sind die Parameter im zweiten Betriebszustand so eingestellt, daß eine im Vergleich zum ersten Zustand geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt. Das Verfahren beruht also auf einer zyklischen Erhöhung und Verringerung der

25

Übersättigung des Prozeßgases mit Kohlenstoff.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung sieht eine entsprechende automatische Steuerung der Prozeßparameter über die Beschichtungsdauer vor.

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich durch geeignete Wahl der Wechsel zwischen den Zuständen feinkristalline bis nanokristalline CVD-Diamantschichten herstellen, die eine homogene Oberfläche und Struktur sowie eine erhöhte Bruchzähigkeit aufweisen. Im Vergleich zu nachträglichen

- 4 -

Glättungsverfahren ist so auf sehr einfache Weise ein glatte Oberfläche zu erreichen, wobei die Glättung in-situ durch die Wachstumsbedingungen im Prozeß erfolgt. Hierdurch wird auch eine glatte Oberfläche bei komplexen Geometrien erzielbar.

- 5 Die Steuerung der Übersättigung kann durch Variation der Substrattemperatur und/oder durch Variation der Zusammensetzung des zugeführten Gases erreicht werden. Bevorzugt wird der effektive, d.h. an der Reaktion beteiligte Kohlenstoffgehalt der Gasatmosphäre gezielt geändert.
- 10 Die Diamantschicht wird auf einem Substat aufgebracht, beispielsweise aus einem Hartmetall (bevorzugt WC-Co) oder aus Silizium. Hierbei kann die Schicht direkt auf der Substratoberfläche aufgebracht sein, oder es können Zwischenschichten vorgesehen sein.
- 15 Die Schichten können feinkristallin (Einzelkristalle 0,1-2 μm groß) oder bevorzugt nanokristallin (Einzelkristalle 1-100 nm groß) sein. Bevorzugt ist die Schicht im Wesentlichen untexturiert und besteht aus einzelnen, ungeordneten Kristalliten von geringer Größe.
- 20 Die Schichten weisen bevorzugt eine sehr geringe Oberflächenrauheit auf. Die nach DIN gemessene mittlere Rauhtiefe R_z beträgt bevorzugt weniger als 2 μm , besonders bevorzugt weniger als 1 μm . Im Gegensatz zu bisher bekannten Schichten steigt die Oberflächenrauigkeit mit höherer Schichtdicke nicht an, solange keine Verunreinigungen (z. B. Staub) hinzutreten.
- 25 Bevorzugt ist es sogar möglich, daß die Oberflächenrauigkeit durch die Beschichtung verringert wird, d.h. rauhe Substrate werden sogar geglättet. So können Rauigkeiten des Substrates ausgeglichen werden, wie in Fig.7 und 8 dargestellt (Nivellierungseffekt). Dann ist der Wert der Oberflächenrauigkeit R_z der Schicht geringer als die Oberflächenrauigkeit R_z der Substratoberfläche. Die entsprechenden Werte können aus
- 30 Bruch- oder Schliffbildern wie in Fig. 7 dargestellt abgeschätzt werden.

Hierbei kann die Nivellierung mit steigender Schichtdicke zunehmen. Beispielsweise

- 5 -

kann der Wert R_z je $1\mu\text{m}$ Schicht um mindestens $0,05\mu\text{m}$ abnehmen. Bei einer Schicht von $10\mu\text{m}$ kann der R_z -Wert so um mindestens $0,5\mu\text{m}$ verringert werden. Maximal ist bei technischen Hartmetalloberflächen eine Verringerung auf eine Restrauheit, typischerweise im Bereich von $R_z=0,7\mu\text{m}$, möglich.

5

Bei Beschichtungen auf hochpolierten Siliziumwafern sind Rauheiten von $R_z<0,1\mu\text{m}$ möglich, besonders, wenn eine zusätzliche Vorbekeimung erfolgt und Reinraumbedingungen während der Produktion vorliegen.

- 10 Die Schicht wird umso glatter, je häufiger eine erneute Renukreation angeregt wird. Bevorzugt erfolgen je $1\mu\text{m}$ Schichtwachstum mindestens 4 Wechsel zwischen den Betriebszuständen, d.h. daß jeder der Betriebszustände mindestens 2 Mal zur Anwendung kommt. Die bevorzugten nanokristallinen Schichten, d. h. mit Kristallen von 100 nm oder kleiner, entstehen bei 20 Wechseln oder mehr je $1\mu\text{m}$ Schichtaufbau. Besonders
- 15 bevorzugt liegt die Anzahl der Wechsel je $1\mu\text{m}$ Schicht sogar deutlich höher, z.B. bei mindestens 200 Wechseln, oder sogar bei mehr als 500 Wechseln. Mit steigender Frequenz werden immer feinere Strukturen erzeugt. So können Schichten mit kleinen, nicht stengelförmigen Kristallen bis herunter zu nano-kristallinen Strukturen erzeugt werden. Die schnelle Wiederholung von Renukreationsschritten kann so gewählt werden,
- 20 daß nur kurzzeitige Schwankungen, bevorzugt symmetrisch um den Stabilitätsbereich des Prozesses herum entstehen.

- Die Dauer der Anwendung der Betriebszustände wird entsprechend der gewünschten Schicht gewählt. Es werden Dauern von mindestens 2 Sekunden, bevorzugt mindestens
- 25 10 Sekunden vorgeschlagen. Maximal wird vorgeschlagen, daß jeder Betriebszustand für nicht mehr als 500 Sekunden eingestellt wird, bevorzugt weniger als 50 Sekunden.

- Die Dauer, mit der im Wechsel der erste und der zweite Betriebszustand angewendet werden wird bevorzugt so gewählt, daß die Zeitdauern in derselben Größenordnung
- 30 liegen. Der Quotient der Zeitdauern liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2. Weiter bevorzugt können die Zeitdauern im Wesentlichen gleich sein.

- Für den Wechsel zwischen den Betriebszuständen kommen verschiedene Parameter in Frage, die beim Wechsel verändert werden können. Einerseits ist abwechselnde Erhöhung und Verringerung des Anteils des Kohlenstoffträrgases (bspw. Methan) in der bei CVD-Diamantverfahren bevorzugten Wasserstoffatmosphäre möglich. Ebenso ist
- 5 eine Verringerung / Erhöhung der Prozeßgastemperatur möglich, wobei die im ersten Betriebszustand niedrigere Temperatur zu einem Abkühlen des Gases in der Nähe Substratoberfläche und damit ebenfalls zu einer Kohlenstoffübersättigung führt. Die unterschiedlichen Betriebszustände können aber bspw. auch erzeugt werden, indem der effektive Kohlenstoffanteil beeinflusst wird. Hierfür ist bevorzugt, daß der Volumenanteil
- 10 des Kohlenstoffträrgases über das übliche Maß hinaus konstant erhöht wird, und der Wechsel zwischen hoher und geringer Übersättigung durch zyklische Zugabe eines weiteren Reaktionsgases, bspw. eines sauerstoffhaltigen Gases gesteuert wird. Hierbei kommt es durch Reaktion mit dem Kohlenstoff zu stabilen Verbindungen wie Kohlenoxiden, die für das Wachstum zur Verfügung stehenden Kohlenstoffanteile reduziert, d.
- 15 h. daß der effektive Kohlenstoffanteil auf diese Weise geändert wird. Als weitere Maßnahme kann der Stickstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre im ersten und im zweiten Betriebszustand unterschiedlich sein. Schließlich sind natürlich Kombinationen der genannten Maßnahmen denkbar.
- 20 Bei dem vorgeschlagenen Verfahren und mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird eine CVD-Beschichtung bevorzugt im Hot Filament-Verfahren durchgeführt, d.h. daß die zugeführten Gase an Heizwendeln (=Filamenten) thermisch zerlegt werden. Bevorzugt wird, daß das Verfahren in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Anteil kohlenstoffhaltigen Gases durchgeführt wird.
- 25 Bezüglich des beschichteten Körpers wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die auf dem Substrat aufgebrachte Schicht aus nanokristallinem Diamant besteht.
- Hierdurch ist die Oberfläche der Schicht besonders glatt und hervorragend zum Einsatz
- 30 als Werkzeug geeignet, besonders als Zerspanungswerkzeug.
- Bevorzugt beträgt die Oberflächenrauigkeit R_z weniger als $2\mu\text{m}$, besonders bevorzugt sogar weniger als $1\mu\text{m}$. Wie oben erwähnt ist es weiter bevorzugt, daß die Oberflächen-

rauigkeit der Schicht geringer ist als die der Substratoberfläche (Nivellierungseffekt).

Gemäß einer Weiterbildung besteht die Diamantschicht aus ungeordneten, untexturierten Kristallen einer Größe von 5-100 nm.

5

Es ist möglich, daß der fertige Körper außer dem Substrat und der nanokristallinen Diamantschicht weitere Schichten aufweist. Dies können einerseits Zwischenschichten sein (zwischen Substrat und der nanokristallinen Diamantschicht). Andererseits kann die nanokristalline Diamantschicht eine von mehreren Schichten einer Mehrlagen-
10 Beschichtung (Multilayer) sein.

Nachfolgend werden Ausführungsformen der Erfindung anhand von Zeichnungen näher beschrieben. Hierbei zeigen:

- 15 Fig. 1 eine symbolische Darstellung einer Beschichtungsvorrichtung;
Fig. 2 eine symbolische Darstellung eines Querschnitts durch eine nanokristalline Diamantschicht (Kristallgröße nicht maßstäblich);
Fig. 3 eine symbolische Darstellung eines Querschnitts durch eine herkömmliche Diamantschicht (Kristallgröße nicht maßstäblich);
20 Fig. 4 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer herkömmlichen Diamantschicht;
Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs bei einer herkömmlichen Diamantschicht;
Fig. 6 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer nanokristallinen Diamantschicht;
25 Fig. 7 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs bei einer nanokristallinen Diamantschicht auf einem Hartmetall-Substrat;
Fig. 8 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchs bei einer nanokristallinen Diamantschicht auf einer Hartmetall-Schneide;
30 Fig. 9 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Aufsicht einer Cauliflower-Diamantschicht (entnommen aus Chi-Fu Chen et al, in Diamond and Related Materials 2 (1993) 732-736).

- 8 -

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß durch die bisher bekannten Verfahren zur Erzielung einer glatten Oberfläche nur die Oberfläche beeinflusst wird und die Schichten weiter eine stengelförmige Struktur aufweisen.

- 5 Es hat sich herausgestellt, daß der wegen seiner hohen Härte auch spröde Diamant sowohl entlang der Korngrenzen als auch interkristallin entlang der bis zur Substratoberfläche reichenden Einzelkristalle reißen kann. Der Riß erreicht damit unmittelbar das Interface. Dies führt im Zusammenhang mit den Schichtspannungen, die vor allem durch die unterschiedliche Wärmeausdehnung zwischen Substrat und Schicht beim
10 Abkühlen entstehen, zu dem bisher bekannten schnellen Versagen der Schichthaftung beim Abkühlen oder unter mechanischer Belastung.

- Es wurde erkannt, daß texturierte Schichten mit einer bevorzugten Kristallorientierung besonders leicht interkristallin gespalten werden können, wenn Scherkräfte in den {111}
15 Spaltebenen des Diamanten auftreten, was bei den komplizierten Kräfteverhältnissen z.B. während der Zerspanung fast immer an einer Stelle gegeben ist. Ferner bestehen diese Schichten naturgemäß aus relativ großen Kristallen, die die Herstellung scharfer Schneiden oder feiner Strukturen erschweren, da die Kristalle größer sind als der Schneidenradius bzw. die Struktur.

- 20 Es sind Diamantschichten bekannt, die eine sog. ballas- oder cauliflower (dt.=Blumenkohl)-Struktur aufweisen (Fig. 9). Im weitesten Sinne weisen diese Diamantschichten auch Diamantkristalle bis hinunter in den Nanometerbereich auf. Im Gegensatz zur erfindungsgemäßen Schicht weisen sie aber eine inhomogene, ebenfalls
25 stengelartige Struktur auf, die sich nach außen in rauen, blumenkohlartigen Oberflächen zeigt. Die erfindungsgemäße Beschichtung hingegen ist eine homogene, fein- bis nanokristalline Diamantschicht, in der die cauliflower-Strukturen erheblich vermindert oder –bevorzugt- vollständig vermieden werden.

- 30 Hier wird nun vorgeschlagen, glatte Schichten dadurch zu erzeugen, daß die Prozeßparameter während der Beschichtungsdauer so variiert werden, daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen einem ersten Betriebszustand und einem zweiten Betriebszustand gewechselt wird, wobei im ersten Betriebszustand eine stärkere Kohlen-

- 9 -

stoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt, und im zweiten Betriebszustand entsprechend eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt.

5 Zur Verdeutlichung der Verhältnisse ist in Fig. 1 symbolisch eine CVD-Beschichtungsanlage 10 zur Beschichtung von Substraten 12 (im gezeigten Beispiel Bohrer) dargestellt. Die Anlage 10 umfaßt eine Vakuumkammer 14 mit Evakuierungsmitteln 16 und mindestens einem Gaszufluß 18. Durch den Gaszufluß 18 wird ein Prozeßgas eingeleitet. Im gezeigten Beispiel handelt es sich um eine Hot-Filament Anlage. Hier ist
10 über den Substraten 12 (angeordnet in Substrathaltern 20) eine Ebene aus Heizfilamenten 22 angeordnet. An diesen Filamenten wird das Prozeßgas thermisch zerlegt. Bestandteile des Prozeßgases werden als Schicht auf der Oberfläche der Substrate abgeschieden. Bei der Zuführung von kohlenstoffhaltigen Gasen im Prozeßgas (bspw. CH₄-Anteil) kann so die Abscheidung einer Diamantschicht erreicht werden.

15 Entsprechende Anlagen und hiermit durchgeführte CVD-Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und sollen daher nicht in weiterem Detail erläutert werden. Parameter hierzu sind bspw. in der WO 98/35071 und der WO 00/60137 angegeben. Weitere Details, auch zu anderen Methoden als dem Hot Filament-Verfahren können
20 beispielsweise entnommen werden aus der Dissertation von Roland Franz Brunsteiner "Untersuchung der Diamantabscheidung mit den Methoden Hot Filament, Acetylenflamme und DC-Glimmentladung", Dissertation 1993 am Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der TU Wien.

25 Die einzustellenden Parameter bei der beispielhaft gezeigten Anlage 10 sind insbesondere der Druck, Menge und Zusammensetzung des Gasflusses, die Filamenttemperatur und die Position der Substrate.

Aus diesen ergibt sich als wichtiger Parameter die Prozeßtemperatur, d.h. die Gastemperatur in der Nähe der Substrate. Wegen der im Vergleich zum Prozeßgas hohen Wärmekapazität wird sie von den Substraten mit beeinflusst. Sie wird in den Abwendungsbeispielen mit einem Ni-CrNi-Mantelthermoelement mit einem Edelstahlmatel von 3mm Durchmesser gemessen. Dabei befindet sich das Thermoelement im üblichen Be-

30

schichtungsvolumen etwa im 1cm-Abstand von den betrachteten Substraten.

Bei der in Fig. 1 symbolisch dargestellten Anlage wird die Menge und Zusammensetzung des Prozeßgases gesteuert durch steuerbare Zuflüsse 26a, 26b, 26c, 26d. Aus symbolisch
5 gezeigten Gasbehältern 28a, 28b, 28c, 28d werden die verschiedenen in Frage kommenden Komponenten des Prozeßgases (Wasserstoff, Methan, optional auch Aceton und Stickstoff, zu deren Funktion siehe unten) in gewünschter Menge und Zusammensetzung gemischt.

10 Wie in Fig. 1 dargestellt, verfügt die Anlage 10 über eine zentrale Steuereinheit 30. Diese steuert die Zuflüsse 26a, 26b, 26c, 26d und regelt die Heizleistung an den Filamenten 22.

Die bei der Beschichtung verwendete Gasatmosphäre in Substratnähe ist stets übersättigt, so daß es zur Ablagerung des Kohlenstoffs auf dem Substrat und so zu Schichtwachstum kommt. Dem Fachmann sind die Parameter zur Erstellung einer geeignet
15 übersättigten Gasatmosphäre bekannt, in der herkömmliche Diamantschichten (Fig. 4, Fig. 5) abgeschieden werden. Hier wird nun eine ständige Variation der Parameter vorgeschlagen, so daß es vor dem Substrat zu einem ständigen Wechsel zwischen stärkerer und geringerer Übersättigung der Gasatmosphäre kommt. In dieser Beschreibung wird
20 die starke Übersättigung auch als "relative Übersättigung" (erster Betriebszustand) und die schwächere Übersättigung als "relative Untersättigung" (zweiter Betriebszustand) bezeichnet.

25 Siehe hierzu Sommer M., Smith F.W. "Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: Importance for diamond CVD" J. Mater. Res., Vol. 5, No. 11, November 1990, pp. 2433 und Sommer M., Smith F.W. Proc. 2nd ICNDST, Washington DC (1990), 433-8.

30 Mit stärkerer Übersättigung wird die Kondensation fester Kohlenstoffphasen gefördert. Dies führt zur bevorzugten Bildung fester Kohlenstoffkeime auf der Substratoberfläche bzw. der aufwachsenden Schicht.

- Der stetige Wechsel zwischen den Betriebszuständen hat zur Folge, daß man permanent neue Nukleationszentren schafft und das Wachstum neuer Kristalle gefördert wird (Renukleation). Eine hohe Übersättigung der Gasatmosphäre fördert eher die Keimbildung. Hält man die Übersättigung zu lange aufrecht bildet sich aber zunehmend nicht
- 5 diamantgebundener (sp^2) oder amorpher Kohlenstoff. Eine geringe Übersättigung dagegen begünstigt das Diamantwachstum gegenüber der anderen Phasen. Dies ist in Fig. 2 schematisch dargestellt, wobei die Einzelkristallite der Deutlichkeit halber größer gezeichnet sind als in der bevorzugten Ausführungsform.
- 10 Durch eine zyklische Variation der Übersättigung der Atmosphäre mit Kohlenstoff kann eine gleichmäßige Renukleation erzielt werden, die die Rauigkeitsspitzen nicht bevorzugt oder sogar nivelliert. Besonders glatte Schichten erhält man, wenn die Renukleation bevorzugt in den Rauheitstälern erfolgt.
- 15 Bevorzugt "pendelt" der Prozeß hierbei um einen mittleren Zustand, wie er bisher für das Aufbringen von Diamant-Beschichtungen verwendet wurde. Die Änderung dieser "mittleren" Prozeßeinstellungen jeweils zum ersten oder zum zweiten Betriebszustand kann die Änderung eines oder mehrerer Parameter umfassen.
- 20 Mechanismus der Renukleation
- Der im hier dargelegten Verfahren ausgenutzte Effekt basiert nach Ansicht der Erfinder darauf, das durch kurzzeitige hohe Übersättigung der Gasatmosphäre mit Kohlenstoff kleinste Partikel bzw. Cluster aus Kohlenstoff auf der Substratoberfläche ausfallen, die als Keime für neue Kristalle wirken und die Wachstumsplätze auf den alten Kristallen
- 25 besetzen. Die Bedingungen können zudem bei dem hier dargelegten Verfahren so gewählt werden, dass die Kondensation zu Clustern bevorzugt in den Rauheitstälern stattfindet. Möglicherweise ist hier die Oberflächentemperatur wegen der höheren Materialdicke und/oder wegen des kleinen Wirkungsquerschnittes für die Wasserstoffrekombination etwas geringer, wodurch hier eher Cluster kondensieren.
- 30 Diese Cluster müssen nicht notwendigerweise diamantgebunden oder anders ausgedrückt sp^3 -gebunden sein. Es handelt sich wahrscheinlich nur um wenige C-Atome mit nicht abgesättigten Bindungen. Eine zu lange hohe Übersättigung ist in jedem Fall zu

vermeiden, da sonst Bedingungen herrschen, die zur Bildung von inhomogenen rauhen oder nicht vorwiegend diamantgebundenen Kohlenstoffschichten führen.

5 Da die genauen Kohlenstoffgehalte des Prozessgases vom Verfahren und z.T. auch von der Gestaltung des Reaktors abhängen, ist es nicht möglich, generell gültige Parameterwerte anzugeben. Normalerweise hat jede Beschichtungsanlage einen Bereich, in dem Diamant abgeschieden werden kann. Dieser liegt beim Hot Filament-Verfahren etwa im Bereich von 0,3-5 % Methangehalt. Die Prozente bezeichnen die Volumenanteile des Gases in der Kammer. Diese ergeben sich aus den eingestellten Durchflußraten unter
10 Normalbedingungen (ideales Gas).

An den Grenzen dieses Bereiches erhält man z.T. nur den erwähnten Cauliflower-Diamant oder Rate sowie Keimdichte bleiben gering. Ein interessanterer Bereich liegt damit eher bei 0,5-2,5%.

15 Das vorgeschlagene Verfahren sieht nun vor, den Kohlenstoff- (z.B. Methan-)gehalt vorübergehend zu erhöhen und im Ausgleich dazu für eine gewisse andere Zeit zu verringern, also zyklisch für eine relative Über- bzw. Untersättigung in der Gasatmosphäre zu sorgen. Es zeigt sich, dass man auf diese Weise glattere, homogenere und feinkristallinere Schichten erhält, als bei konstanten Prozeßparametern.
20

Die Größe der Diamantstrukturen nimmt dabei mit der Anzahl der durchgeführten Wechsel ab. Wegen der Mischungsvorgänge durch Diffusion und Strömung in der Gasatmosphäre ergibt sich eine untere Grenze für die Kristallgrößen, die auch bei größeren Anlagen (Volumen 300 l) Kristallgrößen von etwa 10 nm ergeben. Wegen dieser
25 Mischungsvorgänge liegen naturgemäß auch keine scharfen Kristallgrenzen vor. In Prinzip existiert keine strenge obere Grenze für die Zykluszeit. Einige Zyklen pro μm Wachstum sollten jedoch erfolgen, um zu glatteren Strukturen zukommen. Andernfalls bleibt die gewünschte Feinkörnigkeit aus und es entsteht eher ein Multilayer z.B. aus konventionellen Diamant und Cauliflowerstruktur. Beim Hot-Filament-Verfahren besteht darüber hinaus die Gefahr, dass bei zu langen Zykluszeiten die restlichen Parameter wegen Änderungen im Kohlenstoffhaushalt der Filamente wegdriften. Der Prozeß
30 ist deshalb vom Fachmann so einzustellen, dass dies nicht passiert.

Der gewünschte Nivellierungseffekt wird erreicht, indem die Verfahrensparameter geeignet so gewählt werden, daß eine Keimbildung bevorzugt in Senken des Substrats bzw. der Schicht entsteht. Die hierfür einzustellenden Parameter umfassen einerseits den
5 effektiven Kohlenstoffanteil im Prozeßgas in den beiden Betriebszuständen und andererseits die jeweilige Dauer der Anwendung der beiden Betriebszustände.

Zur Herstellung der gewünschten Schicht geht der Fachmann zunächst von der bekannten Abscheidung konventioneller, polykristalliner Diamantschichten (etwa entsprechend Fig. 4) aus und stellt die Parameter der verwendeten Anlage, u.a. Druck,
10 Kohlenstoffanteil, Sauerstoffanteil, Stickstoffanteil, Gasdurchfluß, Temperatur etc. entsprechend ein.

Ausgehend von diesem "Stabilitätsbereich" legt er dann, wie oben beispielhaft beschrieben, Betriebszustände mit relativer Unter- bzw. Übersättigung fest. Im Wechsel zwischen den Betriebszuständen werden dann Schichten abgeschieden und hinsichtlich der Schichtmorphologie, wie sie in den Querschnitten analog zu Fig. 4-7 sichtbar ist, begutachtet.
15

Geht die erzeugte Schicht zu sehr in Richtung einer cauliflower-Struktur (Fig. 9), so kann die Kohlenstoffübersättigung reduziert oder die Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands verringert werden. Eine zu starke und zu lange Übersättigung zeigt sich auch in einem Niederschlag von Kohlenstoffschichten und Ruß an anderen Teilen der Anlage.
20

25 Geht die Schicht zu sehr in Richtung der konventionellen polykristallinen Struktur (Fig. 4), kann die Übersättigung verstärkt oder die Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands verlängert werden. Dies gilt besonders dann, wenn sich große Kristalle bilden, die weit auseinander stehen oder wenn die Schicht nicht mehr geschlossen ist.

30 Wird die relative Untersättigung zu stark gewählt oder zu lange ausgedehnt, zeigt sich dies in einer Abnahme der Schichtrate.

In der Mitte zwischen den erwähnten Schichtmorphologien liegt ein Bereich, in dem sich besonders glatte Schichten mit dem genannten Nivellierungseffekt bilden. Mit der Verkürzung der Zykluszeiten können noch feinere Kristalle und glattere Oberflächen erzeugt werden. Werden die Zeiten allerdings zu kurz, so ergeben sich je nach Substratgröße und Anlage wegen der thermischen Trägheit und der zu langsamen Entmischung der beiden Gasatmosphären Schichten, die etwa dem zeitlich gewichteten Mittel der eingestellten Parameter entsprechen. In diesen Fällen sollten die Unterschiede in der Temperatur und der Gaszusammensetzung zwischen den Betriebszuständen weiter verstärkt werden. Werden die Zeiten zu lang, ergeben sich dagegen Schichten in Multilayer-Struktur.

In einigen Fällen bringt die Zugabe von Sauerstoff Vorteile, z.B. hinsichtlich der Schichtrate und der Reinheit des Diamanten. Es zeigt sich jedoch generell, dass es für die Bildung von Diamant im wesentlichen nur auf den effektiven Kohlenstoffanteil ankommt, der sich ergibt, wenn man die Volumendichte der Sauerstoffatome von der Volumendichte der Kohlenstoffatome abzieht. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich unter den Bedingungen der Diamantbeschichtung das thermodynamisch stabile Kohlenmonoxid (CO) nicht an der Diamantbildung beteiligt. So zeigt die erwähnte Arbeit von Brunnsteiner, daß die Zugabe von CO als einzigem Kohlenstoffträgergas zu keiner Schichtbildung führt. Die oben genannten Überlegungen gelten also ebenfalls, wenn man den Kohlenstoffgehalt durch den effektiven Kohlenstoffgehalt ersetzt.

Die effektive Kohlenstoffkonzentration erhält man, wenn man die atomaren Konzentrationen von Sauerstoff im Prozeßgas von der atomaren Konzentration an Kohlenstoff subtrahiert. Ein Gasgemisch aus beispielsweise 1% Aceton ($\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$) mit 0,2% molekularen Sauerstoff (O_2) hat demnach eine effektive Kohlenstoffkonzentration von 1,6% (Rechnung: $1\% \cdot (3-1) - 0,2\% \cdot 2 = 1,6\%$).

Sauerstoff wirkt so in Richtung einer relativen Untersättigung der Beschichtungsatmosphäre. Die Zugabe von Stickstoff andererseits wirkt in Richtung einer relativen Übersättigung. Selbstverständlich ist auch eine Kombination der Maßnahmen möglich.

Grob kann man die Parameterbereiche in folgender Formel zusammenfassen.

- 15 -

$$C_u < (C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2) / (T_1 + T_2) < C_o$$

Cu: untere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst.

Co: obere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst.

C1: effektive Kohlenstoffkonzentration im ersten Betriebszustand (relative Übersättigung)

C2: effektive Kohlenstoffkonzentration im zweiten Betriebszustand (relative Untersättigung)

T1: Zeit der Anwendung des ersten Betriebszustands.

T2: Zeit der Anwendung des zweiten Betriebszustands.

Die Änderungen der Gasflüsse müssen nicht sprunghaft erfolgen, es können auch beliebige Konzentrationsunterschiede zu der beschriebenen Verbesserung der Schicht führen. Im allgemeinen gilt also:

$$C_u < \frac{1}{T} \int_0^T C(t) dt < C_o$$

T: Zykluszeit

C(t): zeitabhängige nicht konstante effektive Kohlenstoffkonzentration

Herkömmlicher Prozeß

Nachfolgend wird ein Beispiel für einen Hot-Filament-Prozess gezeigt. Die Volumenanteile im Prozessgas werden üblicherweise über die relativen Gasdurchflüsse eingeregelt. Bei dem restlichen Gas handelt es sich um Wasserstoff.

Bei der verwendeten Anlage (vgl. bspw. Fig. 1) ergibt sich bei den folgenden Parametern Wachstum einer Diamantschicht auf dem Substrat mit einer Schichtrate von 0,25 µm/h:

- 16 -

Parameter	Einheit	Wert
Druck	hPa	20
Gesamtgasfluß pro Liter Kammervolumen	mln/min/l	25
Prozesstemperatur	°C	850
Filamenttemperatur	°C	2000
Abstand Substrat – Heizleiter	mm	10
CH ₄ -Anteil im Prozeßgas	Vol.%	1

Zur Erzeugung fein- bis nanokristalliner Diamantschichten wird die Beschichtung nun in einer Weise ausgeführt, daß die eingestellten Parameter über die Beschichtungsdauer nicht mehr konstant gehalten, sondern zyklisch geändert werden.

5

Erstes Ausführungsbeispiel

In einem ersten Ausführungsbeispiel des hier dargelegten Verfahrens wird die Prozesstemperatur nicht mehr konstant gehalten, sondern wie folgt zyklisch mit 3 Wechseln je Minute geändert.

Betriebszustand 1 (hohe Übersättigung):		
Prozeßtemperatur	°C	700
Dauer je Betriebszustand	s	20
Betriebszustand 2 (geringere Übersättigung):		
Prozeßtemperatur	°C	900
Dauer je Betriebszustand	s	20
Periodendauer	s	40

10

Gehen die Schwankungen über 1100°C hinaus oder unterschreiten sie 650°C, so werden die Schichten nicht mehr homogen oder bestehen nicht mehr vorwiegend aus Diamant. Wegen der thermischen Trägheit der Substrate, die die Prozessgastemperatur in ihrer Nähe mit bestimmen, können die Pulszyklen kaum kürzer als 2 Sekunden werden, um eine Verbesserung zu erzielen.

15

Bei ständigem Wechsel zwischen den Betriebszuständen stellt sich eine Schichtrate von ebenfalls ca. 0,25 µm/h ein. Während eines Schichtaufbaus von 1 µm (Dauer 4 h) erfolgen mehr als 700 Wechsel zwischen den Betriebszuständen. Die aufgebrauchte Diamantschicht ist nanokristallin (Fig. 6, 7).

20

Zweites Ausführungsbeispiel

In einem zweiten Ausführungsbeispiel des hier dargelegten Verfahrens wird der Methananteil nicht mehr konstant gehalten, sondern wie folgt zyklisch geändert:

Betriebszustand 1 (hohe Übersättigung):		
CH ₄ -Anteil	Vol.%	2
Dauer je Betriebszustand	s	10
Betriebszustand 2 (geringere Übersättigung):		
CH ₄ -Anteil	Vol.%	0,5
Dauer je Betriebszustand	s	20
Periodendauer	s	30

5

Durch die Änderungen des Methanzuflusses werden je nach Verfahren und Anlage auch die anderen Werte geringfügig moduliert. Auch kann sich die Gesamtwachstumsrate etwas ändern. In dem gewählten Beispiel 2 steigt sie z.B. von 0,25 µm/h auf ca. 0,3 µm/h an.

10

Das Ergebnis ist auch hier eine nanokristalline Schicht (Fig. 6, 7).

Erzeugte Schichten

Die mit dem vorgestellten Verfahren erzeugten nanokristallinen Diamantschichten sind in den Fig. 6-8 dargestellt. Wie erkennbar ist, zeigen die Schichten bei der gezeigten 100fachen Vergrößerung keine Struktur, insbesondere keine stengelförmige.

15

Der Nivellierungseffekt ist in Fig. 7 deutlich zu sehen. Die gezeigte Substratoberfläche (Hartmetall) ist relativ rauh. Die hierauf aufgebrachte Diamantschicht hingegen weist – dies ist im Bruch von Fig. 7 auch ohne explizite Messung deutlich zu erkennen – eine geringer Rauigkeit an der Oberfläche auf.

20

Als Meßwert für die Oberflächenrauigkeit wird die gemittelte Rauhtiefe R_z verwendet. Eine Meßvorschrift hierzu ist nach DIN 4768 genormt. Näherungsweise kann R_z dem Abstand zwischen Erhebungen und Tälern gleichgesetzt werden und so direkt aus dem Bruchbild (Fig. 7) ermittelt werden.

25

Im Beispiel von Fig. 7 zeigt sich ein typischer R_z -Wert am Interface, d.h. der Substratoberfläche, von 3,8µm. Die Oberflächenrauigkeit der Diamantschicht ist erheblich geringer

und liegt etwa bei $R_z = 1,4 \mu\text{m}$. Die Schicht ist im gezeigten Beispiel ca. $20 \mu\text{m}$ dick.

Die bevorzugten Schichten zeigen einen deutlichen Nivellierungseffekt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Schichten, bei denen die Rauigkeit mit steigender Schichtdicke anstieg, wird hier die Rauigkeit mit steigender Schichtdicke geringer. Eine Restrauheit mit R_z von ca. $0,5 \mu\text{m}$ wird in den meisten Fällen mit technischen Hartmetalloberflächen nicht zu unterschreiten sein.

Erhöhung der Bruchzähigkeit

- Die mit dem diskutierten Verfahren hergestellten Schichten weisen eine erhöhte Bruchzeitigkeit auf. Diese Herabsetzung der Rißbildung folgt zunächst aus dem Fehlen langer auf das Substrat gerichteter Korngrenzen oder Einzelkristalle. Durch die vielen kleinen Kristalle wird die Reißenergie verteilt. Die regellose Ausrichtung der Einzelkristalle sorgt dafür, daß sowohl zur Aufnahme von Scher- als auch Normalkräften immer eine hohe Anzahl günstig orientierte Kristalle vorliegt. Der u.U. auftretenden Rißspitze steht nach kurzem Weg immer eine stabile $\{111\}$ -Ebene entgegen (s. Fig. 2).

MEMS – Micro Electro Mechanical Systems

- Eine Einsatzmöglichkeit von Diamant-Beschichtungen ist es, daß hierdurch gezielt Mikro-Strukturen erzeugt werden können. Bei solchen Strukturen können zusätzlich auch die Eigenschaften des Diamanten als Sensormaterial und je nach Dotierung als elektronische Komponente (Leiter, Isolator, Dielektrikum) genutzt werden. Für diese Systeme wird häufig der Ausdruck "MEMS devices" gebraucht (Micro Electro Mechanical Systems). Die Strukturen werden in der Regel nachträglich durch unterschiedliche Verfahren in die Schicht eingeätzt.

- Für solche Systeme ist der konventionelle CVD-Diamant schlecht geeignet. Wegen der geringen Größe dieser Strukturen im μm - und z.T. im nm Bereich (Kantenausbildung) ist es hier von Vorteil, möglichst kleine Kristallite im Ausgangsmaterial vorliegen zu haben um Anisotropie-Effekte zu vermeiden. Deshalb sind die hier vorgestellten nanokristallinen Diamantschichten besonders geeignet.

Weitere Punkte

Eine Dotierung der Schichten kann wie bei konventionellen Verfahren erfolgen, indem das Dotiergas mit konstanter oder gepulster Durchflußrate, beispielsweise zusammen mit dem Kohlenstoff-Trägergas eingebracht wird.

- 5 Multilayerstrukturen aus konventionellen und mit dem dargelegten Verfahren im unterschiedlichen Grade gefeinte können den Funktionsumfang von Werkzeugen, Schneiden, Bauteilen und MEMS erheblich erweitern, zudem sich die Schichten auch noch unterschiedlich dotieren lassen. Die Einzelschichten des Multilayersystem unterscheiden sich
- 10 so hinsichtlich der Ätzbarkeit (zur Herstellung von MEMS), elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, Elektronenemission, E-Modul, Härte, thermischer Ausdehnung, optischer Transmission u.a.

- 15 Während vorstehende Beispiele Hot-Filament-Methoden zeichnen, ist das verwendete Prinzip auch auf andere CVD-Diamantbeschichtungsverfahren anwendbar.

- 20 -

Ansprüche

1. Verfahren zur CVD-Beschichtung, bei dem
 - 5 - auf einem Substrat in einer kohlenstoffhaltigen Gasatmosphäre eine Schicht abgeschieden wird,
 - wobei die Prozeßparameter während der Beschichtungsdauer so variiert werden, daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen einem ersten Betriebszustand und einem zweiten Betriebszustand gewechselt wird,
 - 10 - wobei im ersten Betriebszustand eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt,
 - und im zweiten Betriebszustand eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt.
- 15 2. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
 - während der Zeit, in der die Schicht um 1 µm wächst,
 - mindestens 4 Wechsel zwischen den Betriebszuständen erfolgen,
 - bevorzugt mindestens 200 Wechsel,
 - besonders bevorzugt mindestens 500 Wechsel.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
 - der erste und/oder der zweite Betriebszustand jeweils für mindestens 2 Sekunden eingestellt wird,
 - bevorzugt mindestens 10 Sekunden.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
 - der erste und/oder der zweite Betriebszustand jeweils für nicht mehr als 500 Sekunden eingestellt wird,
 - bevorzugt weniger als 50 Sekunden.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
 - die Dauer des ersten und des zweiten Betriebszustands so gewählt wird, daß der Quotient der Zeitdauern zwischen 0,1 und 10 liegt, bevorzugt zwischen 0,5 und

- 21 -

2, weiter bevorzugt die Dauer der Betriebszustände im Wesentlichen gleich lang ist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- 5 - im zweiten Betriebszustand eine höhere Prozeßgastemperatur als im ersten Betriebszustand eingestellt ist.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- 10 - im ersten Betriebszustand ein höherer effektiver Kohlenstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
- im zweiten Betriebszustand ein niedrigerer effektiver Kohlenstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- 15 - wobei im ersten Betriebszustand ein niedrigerer Sauerstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
- und im zweiten Betriebszustand ein höherer Sauerstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- wobei im ersten Betriebszustand ein höherer Stickstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
- und im zweiten Betriebszustand ein niedrigerer Stickstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- die effektive Kohlenstoffkonzentration und die jeweilige Dauer der Anwendung des ersten und zweiten Betriebszustands so gewählt werden, daß gilt
- $$C_u < (C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2) / (T_1 + T_2) < C_o,$$
- 30 wobei C_u : untere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst,

- 22 -

Co: obere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst,

C1: effektive Kohlenstoffkonzentration im ersten Betriebszustand,

5

C2: effektive Kohlenstoffkonzentration im zweiten Betriebszustand,

T1: jeweilige Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands,

10

T2: jeweilige Dauer der Anwendung des zweiten Betriebszustands.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Gasatmosphäre überwiegend aus Wasserstoff besteht, bevorzugt zu mehr als 90%, besonders bevorzugt zu mehr als 95%.

15

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Beschichtung in einer Beschichtungskammer durchgeführt wird,
- in die ein Prozeßgas eingelassen wird,
- wobei das Prozeßgas mit einer Anzahl von Heizwendeln thermisch zersetzt wird.

20

13. Körper mit

- einem Substrat,
- und mindestens einer auf der Oberfläche des Substrats aufgetragenen Schicht,
- wobei die Schicht aus nanokristallinem Diamant besteht.

25

14. Körper nach Anspruch 13, bei dem

- die Schichtoberfläche eine Oberflächenrauigkeit Rz von weniger als 2 µm, bevorzugt weniger als 1 µm aufweist.

30

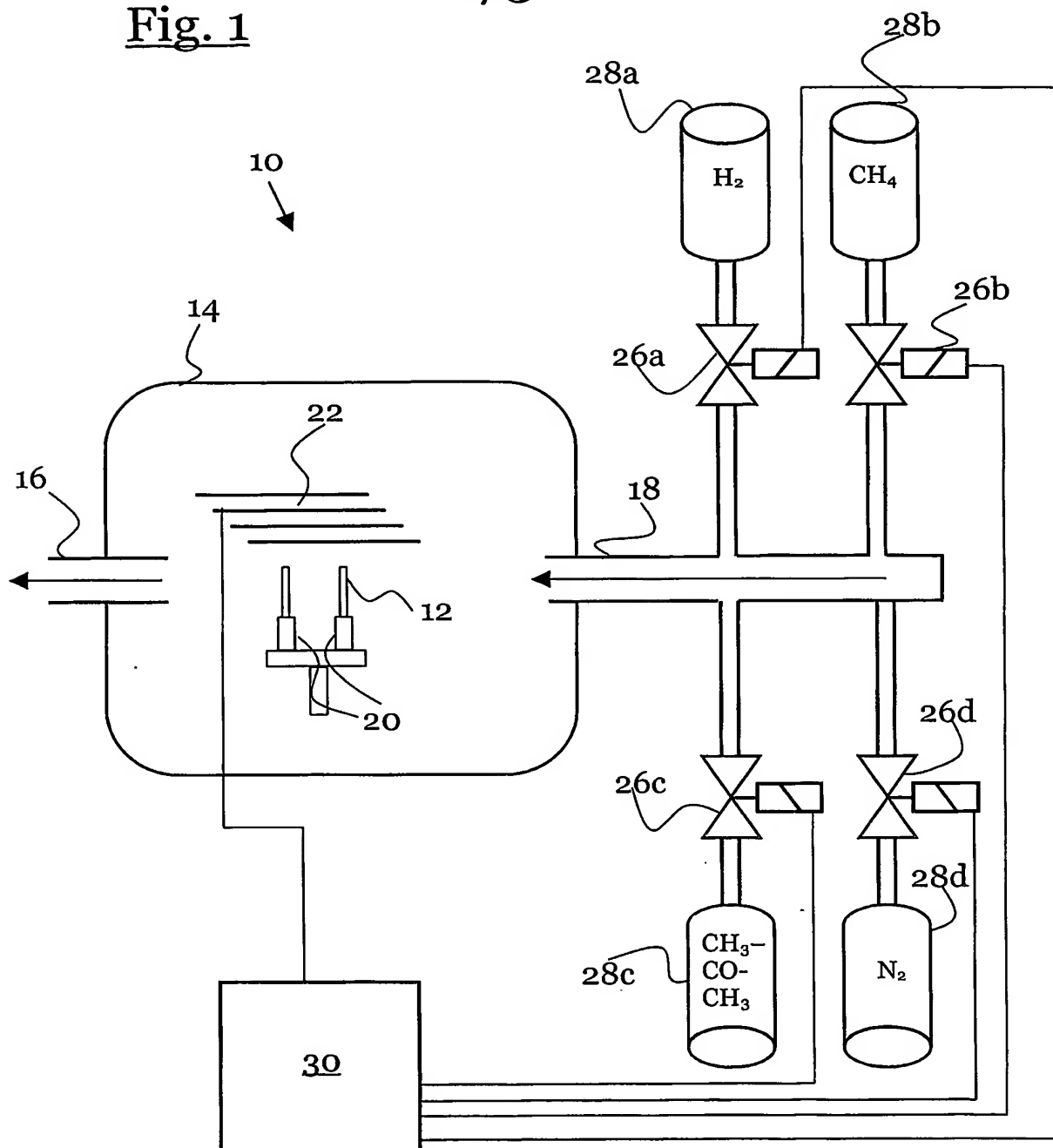
15. Körper nach Anspruch 13 oder 14, bei dem

- die Schichtoberfläche eine Oberflächenrauigkeit Rz aufweist, die geringer ist als die Oberflächenrauigkeit Rz der Substratoberfläche.

- 23 -

16. Körper nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem
- die Diamantschicht aus ungeordneten, untexturierten Kristallen besteht,
 - wobei die Kristalle eine Größe von 5-100nm aufweisen.
- 5 17. Körper nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
- wobei der Körper ein Werkzeug, bevorzugt ein Zerspanungswerkzeug ist.
18. Körper nach einem der Anspruch 13 bis 17, bei dem
- zusätzliche Schichten zwischen Substrat und der nanokristallinen Diamant-
 - 10 schicht und/oder auf der nanokristallinen Diamantschicht aufgebracht sind.
19. Vorrichtung zur CVD-Beschichtung mit
- einer Vakuumkammer (14), einer Gaszuführung (18), einem Substrathalter (20)
 - 15 und Mitteln (22) zur Anregung eines zugeführten Gases,
 - und Mitteln (30) zur automatischen Variation von Prozeßparametern während
 - der Beschichtungsdauer, so daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwi-
 - schen einem ersten Betriebszustand und einem zweiten Betriebszustand ge-
 - wechselt wird,
 - wobei im ersten Betriebszustand eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung der
 - 20 Gasatmosphäre in Substratnähe besteht,
 - und im zweiten Betriebszustand eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der
 - Gasatmosphäre in Substratnähe besteht.
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, bei der
- 25 - Mittel zur Regelung des Zuflusses eines kohlenstoffhaltigen Gases und eines
 - sauerstoffhaltigen Gases vorgesehen sind,
 - wobei die Mittel zur Variation der Prozeßparameter die Regelungsmittel so an-
 - steuern, daß im ersten Betriebszustand ein niedriger Sauerstoffanteil und im
 - zweiten Betriebszustand ein höherer Sauerstoffanteil im Prozeßgas vorhanden
 - 30 ist.

1/5

Fig. 1

2/5

Fig. 2

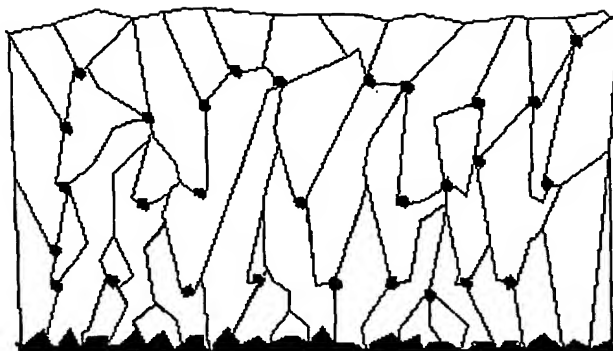


Fig. 3

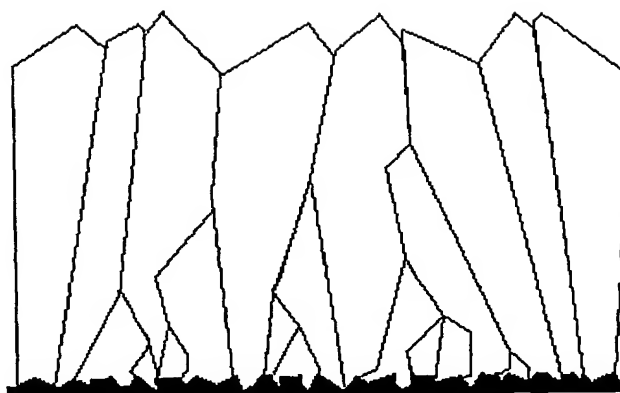


Fig. 4

3/5

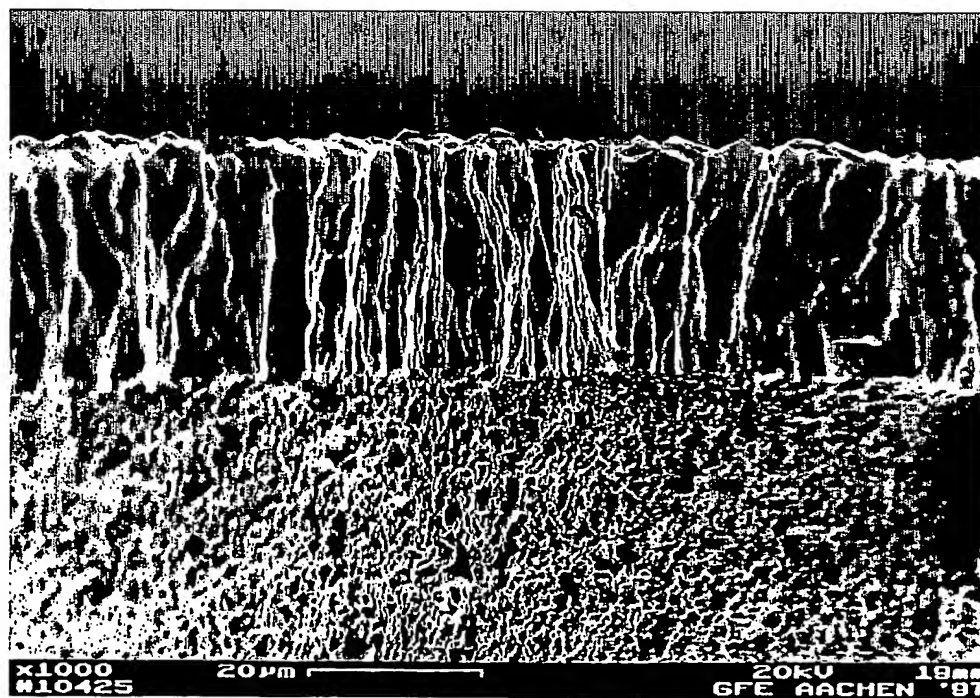
Fig. 5

Fig. 6

4/5

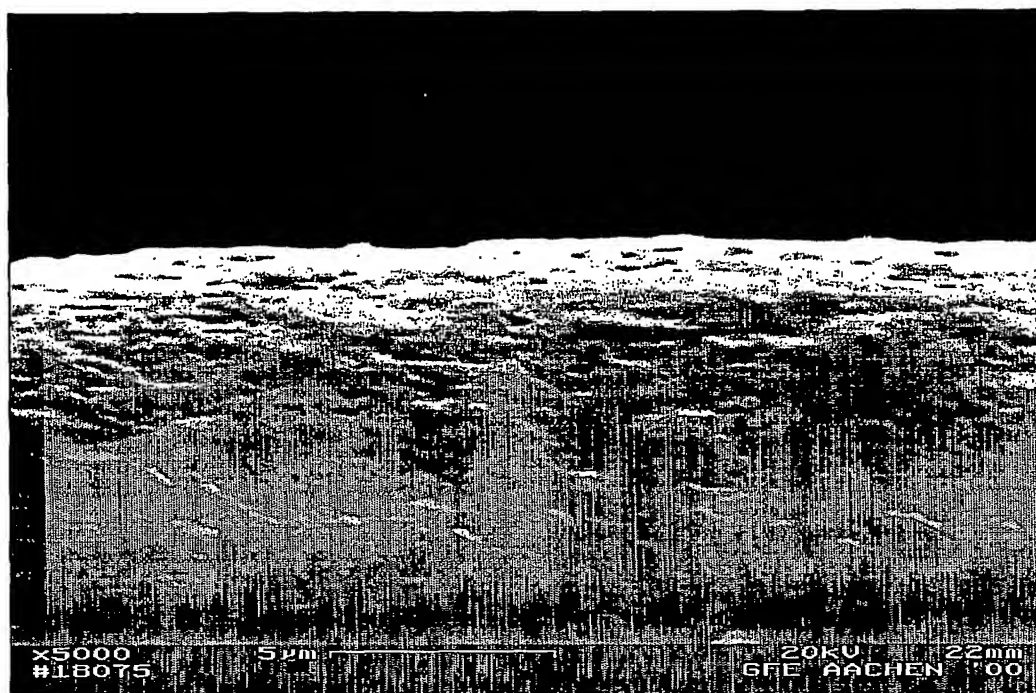
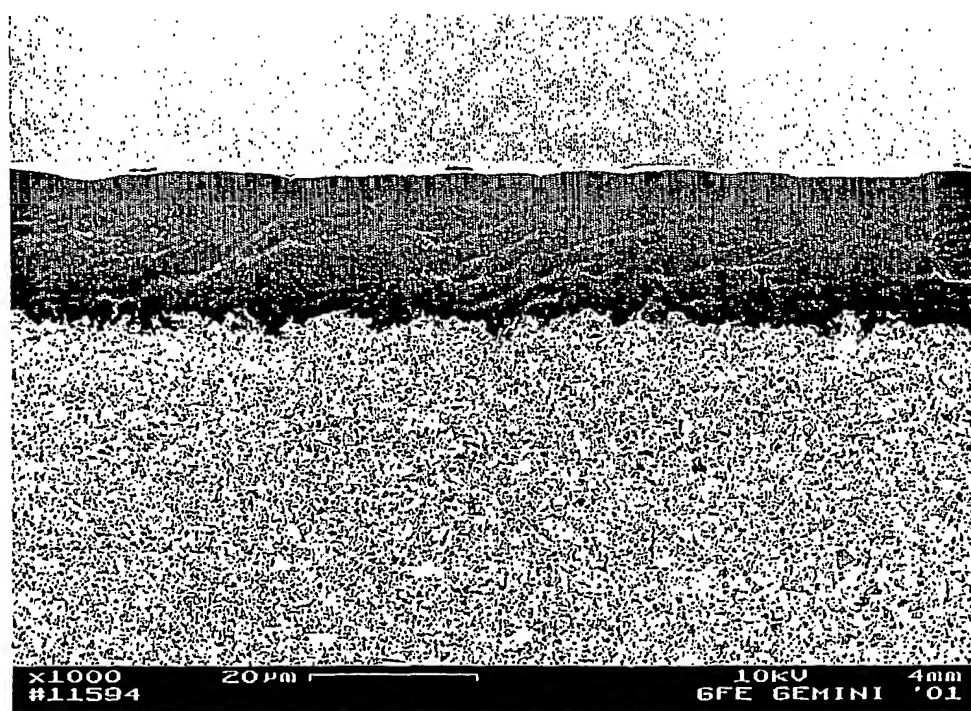
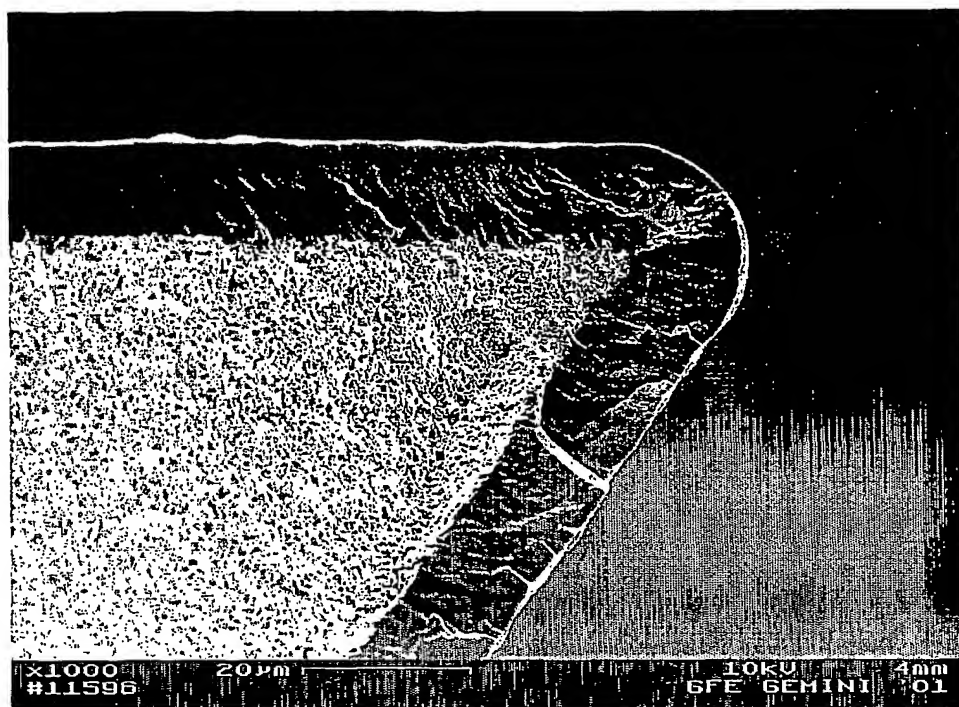
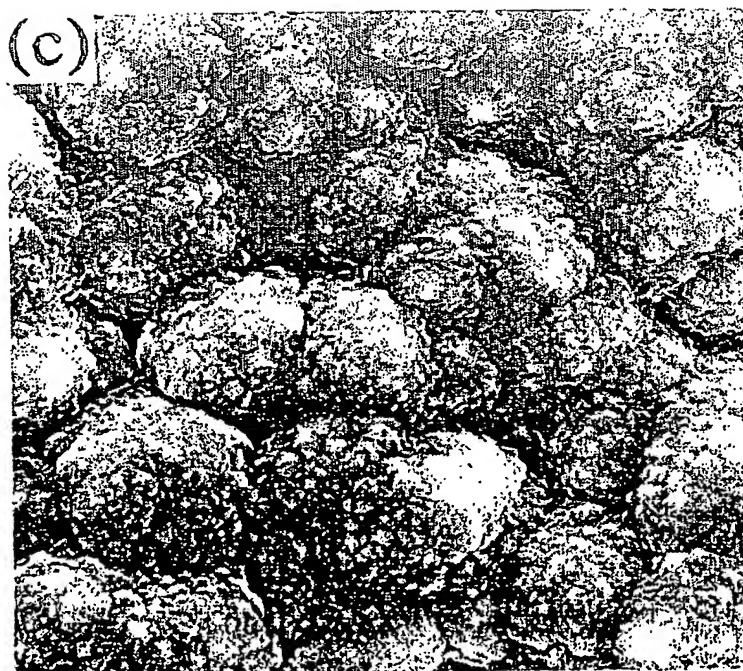
Fig. 7

Fig. 8

5/5

Fig. 9

3 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>ALI N ET AL: "Promoting secondary nucleation using methane modulations during diamond chemical vapor deposition to produce smoother, harder, and better quality films"</p> <p>J. MATER. RES. (USA), JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, FEB. 2003, MATER. RES. SOC, USA, vol. 18, no. 2, February 2003 (2003-02), pages 296-304, XP009034569</p> <p>ISSN: 0884-2914</p> <p>the whole document</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1-5,7, 10-12, 19,20</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

29 July 2004

Date of mailing of the International search report

13/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003014

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ALI N ET AL: "Deposition of polycrystalline diamond films using conventional and time-modulated CVD processes" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 420-421, 2 December 2002 (2002-12-02), pages 155-160, XP004397837 ISSN: 0040-6090 the whole document	1-5,7, 11,19,20
X	FAN Q H ET AL: "Novel time-modulated chemical vapor deposition process for growing diamond films" J. MATER. RES. (USA), JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, JULY 2002, MATER. RES. SOC, USA, vol. 17, no. 7, July 2002 (2002-07), pages 1563-1566, XP009034570 ISSN: 0884-2914 the whole document	1-5,7, 11,19,20
X	LEE J-W ET AL: "Cyclic technique for the enhancement of highly oriented diamond film growth" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 303, no. 1-2, 15 July 1997 (1997-07-15), pages 264-268, XP004087644 ISSN: 0040-6090 page 265, paragraph 2; figure 1	1-5,7, 11,19,20
X	KOMAROV S F ET AL: "SELF-LIMITING DIAMOND GROWTH FROM ALTERNATING CFX AND H FLUXES" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 7, no. 8, 1 August 1998 (1998-08-01), pages 1087-1094, XP000668682 ISSN: 0925-9635 page 1088, paragraph 2 - page 1089, paragraph 3	1-5,7, 11,19,20
X	US 5 567 522 A (TAKAHASHI TOSHIYA ET AL) 22 October 1996 (1996-10-22) column 8, lines 3-38; figure 4 column 9, line 20 - column 10, line 24	1-5,7, 10-12, 19,20
X	DE 199 22 665 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 23 November 2000 (2000-11-23) the whole document	13-17

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003014

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/18284 A (VANDENBULCKE LIONEL ; BARROS MARIA ISABEL DE (FR)) 15 March 2001 (2001-03-15) page 5, lines 1-28 page 7, lines 14-33 page 11, line 16 - page 12, line 15	13-16,18
X	CHEN L C ET AL: "GROWTH OF HIGHLY TRANSPARENT NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS AND A SPECTROSCOPIC STUDY OF THE GROWTH" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 89, no. 1, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 753-759, XP001053812 ISSN: 0021-8979 page 756; figures 6,7 page 757, left-hand column, paragraph 1 page 758, paragraph V; figure 10	13,14,16
X	JIANG N ET AL: "Synthesis and structural study of nano/micro diamond overlayer films" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, vol. 242, no. 3-4, July 2002 (2002-07), pages 362-366, XP004368868 ISSN: 0022-0248 the whole document	13,16,18
X,P	ALI N ET AL: "Nanocrystalline diamond films deposited using a new growth regime" MATER. SCI. TECHNOL. (UK), MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, JULY 2003, INST. MATER, UK, vol. 19, no. 7, July 2003 (2003-07), pages 987-990, XP009034515 ISSN: 0267-0836 the whole document	1-5,7, 10-14, 16,19
X,P	ALI N ET AL: "Implementation of the time-modulated process to produce diamond films using microwave-plasma and hot-filament CVD systems" VACUUM (UK), VACUUM, 25 JULY 2003, ELSEVIER, UK, vol. 71, no. 4, 25 July 2003 (2003-07-25), pages 445-450, XP002290488 ISSN: 0042-207X the whole document	1-5,7, 10-14,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003014

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5567522	A	22-10-1996	JP 5253705 A JP 8151297 A EP 0560287 A1 ZA 9301707 A	05-10-1993 11-06-1996 15-09-1993 21-10-1993
DE 19922665	A	23-11-2000	DE 19922665 A1	23-11-2000
WO 0118284	A	15-03-2001	FR 2798397 A1 FR 2798940 A1 AT 234375 T DE 60001673 D1 DE 60001673 T2 EP 1214462 A1 WO 0118284 A1	16-03-2001 30-03-2001 15-03-2003 17-04-2003 18-12-2003 19-06-2002 15-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C16/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ALI N ET AL: "Promoting secondary nucleation using methane modulations during diamond chemical vapor deposition to produce smoother, harder, and better quality films" J. MATER. RES. (USA), JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, FEB. 2003, MATER. RES. SOC, USA, Bd. 18, Nr. 2, Februar 2003 (2003-02), Seiten 296-304, XP009034569 ISSN: 0884-2914 das ganze Dokument ----- -/--	1-5,7, 10-12, 19,20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. Juli 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P-0

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ALI N ET AL: "Deposition of polycrystalline diamond films using conventional and time-modulated CVD processes" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER SEQUOIA, NL, Bd. 420-421, 2. Dezember 2002 (2002-12-02), Seiten 155-160, XP004397837 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1-5,7, 11,19,20
X	FAN Q H ET AL: "Novel time-modulated chemical vapor deposition process for growing diamond films" J. MATER. RES. (USA), JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, JULY 2002, MATER. RES. SOC, USA, Bd. 17, Nr. 7, Juli 2002 (2002-07), Seiten 1563-1566, XP009034570 ISSN: 0884-2914 das ganze Dokument	1-5,7, 11,19,20
X	LEE J-W ET AL: "Cyclic technique for the enhancement of highly oriented diamond film growth" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 303, Nr. 1-2, 15. Juli 1997 (1997-07-15), Seiten 264-268, XP004087644 ISSN: 0040-6090 Seite 265, Absatz 2; Abbildung 1	1-5,7, 11,19,20
X	KOMAROV S F ET AL: "SELF-LIMITING DIAMOND GROWTH FROM ALTERNATING CFX AND H FLUXES" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 7, Nr. 8, 1. August 1998 (1998-08-01), Seiten 1087-1094, XP000668682 ISSN: 0925-9635 Seite 1088, Absatz 2 - Seite 1089, Absatz 3	1-5,7, 11,19,20
X	US 5 567 522 A (TAKAHASHI TOSHIYA ET AL) 22. Oktober 1996 (1996-10-22) Spalte 8, Zeilen 3-38; Abbildung 4 Spalte 9, Zeile 20 - Spalte 10, Zeile 24	1-5,7, 10-12, 19,20
X	DE 199 22 665 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 23. November 2000 (2000-11-23) das ganze Dokument	13-17
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003014

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/18284 A (VANDENBULCKE LIONEL ; BARROS MARIA ISABEL DE (FR)) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 5, Zeilen 1-28 Seite 7, Zeilen 14-33 Seite 11, Zeile 16 - Seite 12, Zeile 15	13-16,18
X	CHEN L C ET AL: "GROWTH OF HIGHLY TRANSPARENT NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS AND A SPECTROSCOPIC STUDY OF THE GROWTH" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 89, Nr. 1, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 753-759, XP001053812 ISSN: 0021-8979 Seite 756; Abbildungen 6,7 Seite 757, linke Spalte, Absatz 1 Seite 758, Absatz V; Abbildung 10	13,14,16
X	JIANG N ET AL: "Synthesis and structural study of nano/micro diamond overlayer films" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, Bd. 242, Nr. 3-4, Juli 2002 (2002-07), Seiten 362-366, XP004368868 ISSN: 0022-0248 das ganze Dokument	13,16,18
X,P	ALI N ET AL: "Nanocrystalline diamond films deposited using a new growth regime" MATER. SCI. TECHNOL. (UK), MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, JULY 2003, INST. MATER, UK, Bd. 19, Nr. 7, Juli 2003 (2003-07), Seiten 987-990, XP009034515 ISSN: 0267-0836 das ganze Dokument	1-5,7, 10-14, 16,19
X,P	ALI N ET AL: "Implementation of the time-modulated process to produce diamond films using microwave-plasma and hot-filament CVD systems" VACUUM (UK), VACUUM, 25 JULY 2003, ELSEVIER, UK, Bd. 71, Nr. 4, 25. Juli 2003 (2003-07-25), Seiten 445-450, XP002290488 ISSN: 0042-207X das ganze Dokument	1-5,7, 10-14,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5567522 A	22-10-1996	JP 5253705 A	05-10-1993
		JP 8151297 A	11-06-1996
		EP 0560287 A1	15-09-1993
		ZA 9301707 A	21-10-1993
DE 19922665 A	23-11-2000	DE 19922665 A1	23-11-2000
WO 0118284 A	15-03-2001	FR 2798397 A1	16-03-2001
		FR 2798940 A1	30-03-2001
		AT 234375 T	15-03-2003
		DE 60001673 D1	17-04-2003
		DE 60001673 T2	18-12-2003
		EP 1214462 A1	19-06-2002
		WO 0118284 A1	15-03-2001